

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 3/08, 3/10, 17/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/22592
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. August 1995 (24.08.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00506		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, LV, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Februar 1995 (13.02.95)			
(30) Prioritätsdaten: P 44 05 511.0 22. Februar 1994 (22.02.94) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOTTWITZ, Beatrix [DE/DE]; Urdenbacher Allee 51, D-40593 Düsseldorf (DE). POETHKOW, Jörg [DE/DE]; Hasseler Richtweg 79, D-40229 Düsseldorf (DE). UPADEK, Horst [DE/DE]; Im Sandforst 26, D-40883 Ratingen (DE).			
(54) Title: WASHING AGENT WITH AMORPHOUS SILICATE BUILDER SUBSTANCES			
(54) Bezeichnung: WASCHMITTEL MIT AMORPHEN SILIKATISCHEN BUILDERSUBSTANZEN			
(57) Abstract			
Carbonate-silicate compounds may not only be used to entirely or partially substitute zeolites and/or crystalline stratified sodium silicates in washing agents, because of their incrustation inhibiting effect, but also allow improved primary washing power and greying inhibition effect to be obtained when compared with said conventional builder substances. For that purpose, carbonate-silicate compounds are used that contain about 40 to 80 % by weight alkali carbonate, about 10 to 40 % by weight alkali silicate, provided that the alkali carbonate content be always higher than the alkali silicate content, and maximum 25 % by weight water, and that have neither a homogeneous surface nor a uniform grain size spectrum.			
(57) Zusammenfassung			
Carbonat-Silikat-Compounds können nicht nur als Ersatz oder Teilersatz für Zeolithe und/oder kristalline schichtförmige Natriumsilikate in Waschmitteln bezüglich der Inkrustationsinhibition dienen, sondern bewirken gegenüber diesen herkömmlichen Buildersubstanzen auch eine verbesserte Primärwaschleistung und eine verbesserte Vergrauungsinhibition, wenn als Carbonat-Silikat-Compound solche eingesetzt werden, welche aus etwa 40 bis 80 Gew.-% Alkalicarbonat, etwa 10 bis 40 Gew.-% Alkaljisilikat, mit der Maßgabe, daß der Alkalicarbonatgehalt immer größer ist als der Alkaljisilikatgehalt, und aus maximal 25 Gew.-% Wasser bestehen und weder eine homogene Oberfläche noch ein einheitliches Kornspektrum aufweisen.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

- 1 -

"Waschmittel mit amorphen silikatischen Buildersubstanzen"

Die Erfindung betrifft ein Waschmittel, das amorphe silikatische Buildersubstanzen enthält und sowohl hervorragende primäre als auch sekundäre Wascheigenschaften aufweist.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, daß durch den Einsatz von Carbonaten und Silikaten die Leistung von Waschmitteln erhöht werden kann. So beschreibt die internationale Patentanmeldung WO-A-93/14182 die nachträgliche Zugabe von sowohl Carbonaten als auch Silikaten zu einem Basiswaschmittelgranulat. Es sind aber auch Anmeldungen bekannt, welche die Herstellung und die Verwendung von Carbonat-Silikat-Compounds in Waschmitteln offenbaren. Hierzu zählen beispielsweise die europäische Patentanmeldung EP-A-0 267 042 oder die britische Patentanmeldung GB-A-1 595 770, nach deren Lehre sprühgetrocknete Carbonat-Silikat-Compounds als Träger für nitionische Tenside in Waschmitteln eingesetzt werden.

In jüngerer Zeit werden auch Carbonat-Silikat-Compounds in der Literatur beschrieben, die als Ersatz für herkömmliche Buildersubstanzen wie Zeolith, aber auch für neuere Buildersubstanzen wie kristalline schichtförmige Natriumsilikate dienen können. Zu diesen zählen Compounds gemäß den Lehren der europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 486 078, EP-A-0 486 079, EP-A-0 488 868 oder EP-A-0 561 656, wobei diese Anmeldungen nur beispielsweise genannt werden und willkürlich aus dem vorhandenen Stand der Technik ausgewählt wurden.

Überraschenderweise hat es sich nun aber gezeigt, daß derartige Carbonat-Silikat-Compounds nicht nur als Ersatz oder Teilersatz für Zeolith und/oder kristalline schichtförmige Natriumsilikate bezüglich der Inkrustationsinhibierung dienen können, sondern daß auch eine verbesserte Primärwaschleistung und eine verbesserte Vergrauungsinhibierung erreicht werden können, wenn als Carbonat-Silikat-Compound solche eingesetzt werden, welche keine homogene Oberfläche und kein einheitliches Kornspektrum aufweisen.

...

- 2 -

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Waschmittel, enthaltend Tenside aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, kationischen, amphoteren und zwitterionischen Tenside, silikatische Buildersubstanzen sowie Carbonate und gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Waschmitteln, wobei das Mittel amorphe Alkalisilikate und Alkalicarbonate in Form eines Compounds enthält, welches aus etwa 40 bis 80 Gew.-% Alkalicarbonat, etwa 10 bis 40 Gew.-% Alkalisilikat, mit der Maßgabe, daß der Alkalicarbonatgehalt immer größer ist als der Alkalisilikatgehalt, und aus maximal 25 Gew.-% Wasser besteht und weder eine homogene Oberfläche noch ein einheitliches Kornspektrum aufweist.

Im Rahmen dieser Erfindung werden unter "Alkalicarbonaten" auch Bicarbonaten verstanden, wobei jedoch der Einsatz von Dialkalimetallcarbonaten bevorzugt ist. Insbesondere bevorzugt sind hierbei Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Mischungen aus diesen, wobei zumeist Natriumcarbonat Verwendung findet.

Zu den bevorzugten amorphen Alkalisilikaten gehören vor allem Natriumsilikate mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:1 bis 1:3,5, wobei molare Verhältnisse zwischen 1:2 und 1:3 insbesondere bevorzugt sind. Als besonders vorteilhaft haben sich Compounds erwiesen, welche Disilikate enthalten.

Die Compounds können durch jeden Prozeß hergestellt werden, der es erlaubt, inhomogene Oberflächen und Kornspektren zu generieren. So ist es beispielsweise möglich, daß derartige Compounds sprühgetrocknet und/oder granuliert werden und anschließend ein Teil dieser Compounds zerkleinert wird. Ebenso ist es auch möglich, daß Mischungen aus Carbonaten und Silikaten oder auch bereits sprühgetrocknete und/oder granulierte Compounds einer Walzenkompaktierung oder einer Extrusion zugeführt werden, wobei der austretende Strang gegebenenfalls nach einer vorhergehenden Trocknung und/oder Kühlung geschnitten wird. Abschließende Verrundungen werden hierbei nicht vorgenommen, um die Inhomogenität der Oberfläche, die sich makroskopisch gesehen auch durch eine gewisse Rauhheit auszeichnet, und des Kornspektrums nicht zu zerstören. Bevorzugte Compounds bestehen anteilig aus nahezu kugelförmigen Granulaten, während andere Teile zylinderförmig

...

- 3 -

und/oder splitterartig mit spitzen Ecken und Kanten sein können. Die Größe der einzelnen Teilchen liegt dabei in einem weiten Bereich. Jedoch ist es bevorzugt, daß maximal 20 Gew.-% der Körner und insbesondere maximal 10 Gew.-% einen kleineren Längendurchmesser als 250 μm und maximal 15 Gew.-% der Körner, insbesondere maximal 10 Gew.-% einen größeren Längendurchmesser als 1,5 mm aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Carbonat-Silikat-Compounds ein Schüttgewicht zwischen etwa 600 und 1100 g/l, insbesondere zwischen 700 und 1000 g/l auf. Dabei liegt der Gehalt an Carbonaten, vorzugsweise an Natriumcarbonat, vorteilhafterweise zwischen 45 und 75 Gew.-%, insbesondere zwischen 50 und 70 Gew.-%. Gleichzeitig weisen vorteilhafte Carbonat-Silikat-Compounds einen Silikatgehalt, vorzugsweise einen Gehalt an Natriumsilikat und insbesondere an Natriumdisilikat von 15 bis 40 Gew.-% und mit besonderen Vorzügen von 20 bis 35 Gew.-% auf, wobei der Wassergehalt 22 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-% nicht überschreiten soll. Besonders vorteilhafte Ausführungsformen der Carbonat-Silikat-Compounds weisen Gewichtsverhältnisse von Carbonat zu Silikat, jeweils bezogen auf die Natriumsalze, von 2,2:1 bis 1,8:1 auf. Ein Carbonat-Silikat-Compound, das all diese Anforderungen erfüllt, ist beispielsweise Gransil(R), das als Handelsprodukt der Firma Colin Stewart, Minchem (Großbritannien) käuflich erwerbar ist.

Die genannten Carbonat-Silikat-Compounds können als Teilersatz oder als Vollersatz für herkömmliche Buildersubstanzen eingesetzt werden. Ihr Gehalt in den erfindungsgemäßen Waschmitteln kann daher etwa 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise aber 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis etwa 35 Gew.-% betragen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Waschmittel dabei frei von Zeolith. Falls die Mittel jedoch eine Kombination aus Zeolith und den genannten Carbonat-Silikat-Compounds enthalten, weist eine bevorzugte Ausführungsform Zeolith und Carbonat-Silikat-Compounds in einem Gewichtsverhältnis von 3:1 bis 1:3, insbesondere von 2:1 bis 1:2 auf. Der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an dem Carbonat-Silikat-Compound geht dabei vorzugsweise nicht über 30 Gew.-% hinaus. Bei dem eingesetzten Zeolith handelt es sich vorzugsweise um Zeolith NaA in Waschmittelqualität. Geeignet sind jedoch auch beispielsweise Zeolith X

...

oder Zeolith P sowie Mischungen aus A und X und P. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierte Isotridecanoate. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Waschmittel kristalline schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel NaMSi_xO_{2x+1}·yH₂O, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, in Kombination mit den genannten Carbonat-Silikat-Compounds. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der obigen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate Na₂Si₂O₅·yH₂O bevorzugt, wobei β-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist. Die Kombinationen an kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten und Carbonat-Silikat-Compounds können in einem breiten Gewichtsverhältnis von etwa 10:1 bis 1:10 eingesetzt werden, wobei jedoch wiederum Gewichtsverhältnisse von 3:1 bis 1:3 und insbesondere von 2:1 bis 1:2 bevorzugt sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Waschmittel Carbonat-Silikat-Compounds in Kombination mit kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten der allgemeinen Formel NaMSi_xO_{2x+1}·yH₂O, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, sowie zusätzlich auch Zeolith. Besonders vorteilhafte Waschmittel weisen dabei einen Gehalt an Carbonat-Silikat-Compound von etwa 5 bis 30 Gew.-%,

...

- 5 -

einen Gehalt an kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten von etwa 2 bis 15 Gew.-% und einen Gehalt an Zeolith ebenfalls von etwa 2 bis 15 Gew.-% beträgt, wobei sich die Gewichtsangaben in allen Fällen auf das Waschmittel beziehen. Die Gewichtsverhältnisse zwischen kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten der angegebenen Art und Zeolith können dabei in einem Bereich von 7,5:1 bis 1:7,5 variieren, wobei Gewichtsverhältnisse oberhalb von 1:1 insbesondere bevorzugt sind.

Als weitere Inhaltsstoffe der erfundungsgemäßen Waschmittel können in erster Linie anionische, nichtionische, kationische, amphotere und/oder zwitterionische Tenside genannt werden. Als anionische Tenside vom Sulphonat-Typ kommen vorzugsweise die bekannten C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, α -Olefinsulfonate und Alkansulfonate in Betracht. Geeignet sind auch Ester von α -Sulfofettsäuren bzw. die Disalze der α -Sulfofettsäuren. Weitere geeignete Anionentenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch eine Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden.

Insbesondere sind jedoch anionische Tenside vom Sulfat-Typ bevorzugt. Als Alk(en)ylsulfate werden dabei die Alkalosalze, vorzugsweise die Natriumsalze, der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fetalkohole beispielsweise aus Kokosfetalkohol, Talgfetalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C₁₆-C₁₈-Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C₁₆-C₁₈-Alk(en)ylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Anionentensiden und insbesondere mit solchen Anionentensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschtemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40 °C eine geringe Kristallisation.

...

sationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Fettalkylsulfaten oder C₁₂-C₁₈-Fettalkylsulfaten mit C₁₆-C₁₈-Fettalkylsulfaten und insbesondere C₁₂-C₁₆-Fettalkylsulfaten mit C₁₆-C₁₈-Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C₁₆ bis C₂₂ eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C₁₆ bestehenden sulfierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C₁₈ bestehenden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol (R) (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 2 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln für die maschinelle Wäsche aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen eingesetzt.

Geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobbernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobbernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobbernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Weitere Bestandteile können Seifen beispielsweise in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-% sein. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Eruca-säure oder der Behensäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

...

Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C₁₂-C₂₄-Fettsäureseifen zusammengesetzt sind.

Die anionischen Tenside sowie die Seifen können in Form ihrer Alkalosalze wie der Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside und Seifen in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Waschmittel an anionischen Tensiden beträgt dabei vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, wobei der Einsatz von Fettalk(en)ylsulfaten und/oder Alkylbenzolsulfonat bevorzugt ist.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhaftweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittel 2 bis 15 Gew.-% alkoxylierte C₈-C₁₈-Alkohole und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% ethoxylierte C₁₂-C₁₈-Fettalkohole.

- 8 -

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fett-säuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP-A-58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Der Gehalt der Waschmittel an Alkylglykosiden beträgt im allgemeinen etwa 0 bis 5 Gew.-% und vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokos-alkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole und der alkoxylierten Fettsäurealkylester, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),

...

- 9 -



in der R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und $[Z]$ für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zusätzlich können auch organische Buildersubstanzen eingesetzt werden. Brauchbare organische Buildersubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Salze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Natriumsalze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Ihr Gehalt in den Waschmitteln kann im allgemeinen 0 bis 15 Gew.-% betragen.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymerne Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymerne der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Insbesondere sind als polymere Polycarb-

...

- 10 -

oxylate auch Terpolymere bevorzugt, die in den älteren deutschen Patentanmeldungen DE 42 21 381 und DE 43 00 722 beschrieben werden. Der Gehalt der polymeren Polycarboxylate und einschließlich der Terpolymere beträgt vorzugsweise 2 bis 7 Gew.-%.

Weitere geeignete Buildersysteme sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 oder der älteren deutschen Patentanmeldung P 43 30 393.0 beschrieben wird.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel können zusätzlich zu den eingesetzten Carbonat-Silikat-Compounds noch weitere Mengen an Carbonaten und Bicarbonaten enthalten. Dies kann in Abhängigkeit von der Rezeptur sogar bevorzugt sein.

Außer den genannten Inhaltsstoffen können die Waschmittel weitere bekannte, in Waschmitteln üblicherweise eingesetzte Zusatzstoffe, beispielsweise Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Vergrauungsinhibitoren, Salze von Polyphosphonsäuren, Enzyme, Enzymstabilisatoren, geringe Mengen an neutralen Füllsalzen sowie gegebenenfalls Farb- und Duftstoffe, Trübungsmittel oder Perglanzmittel und optische Aufheller enthalten.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate so-

...

WO 95/22592

- 11 -

wie H₂O₂ liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure oder Diperdodecandsäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat und/oder Percarbonat eingesetzt werden.

Beispiele für geeignete Bleichaktivatoren sind die mit H₂O₂ organische Persäuren bildenden N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, p-(Alkanoyloxy)benzolsulfonate, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetyl-ethylen-diamin und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin.

Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wird. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und insbesondere Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylen-glykoltetraphthalaten.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden,

...

- 12 -

z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische eingesetzt. Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon werden bevorzugt, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Waschmittel, eingesetzt.

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyrole anwesend sein, z.B. die Alkalosalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind die aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus licheniformis* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere Cellulase-haltige und Protease-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch (Per-)Oxidasen können geeignet sein. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabili-

...

siert sind. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß insbesondere die Wirkung der Enzyme durch den Einsatz der genannten Compounds gegenüber dem Einsatz von herkömmlichen Buildersubstanzen wie Zeolith oder kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten signifikant gesteigert werden konnte.

Als Salze von Polyphosphonsäuren werden vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat und Diethylentriaminpentamethylenphosphonat in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% verwendet.

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kiesel- säure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Das Schüttgewicht der vorteilhafterweise granularen Mittel beträgt vorzugsweise mindestens etwa 600 g/l, insbesondere 650 bis 1100 g/l. Es können jedoch durchaus auch Mittel hergestellt werden, welche ein niedrigeres Schüttgewicht aufweisen.

Ihre Herstellung kann nach jedem der bekannten Verfahren wie Mischen, Sprühtrocknung, Granulieren und Extrudieren erfolgen. Geeignet sind insbesondere solche Verfahren, in denen mehrere Teilkomponenten, beispielsweise sprühgetrocknete Komponenten und granulierte und/oder extrudierte Komponenten miteinander vermischt werden. Dabei ist es auch möglich, daß

...

sprühgetrocknete oder granulierte Komponenten nachträglich in der Aufbereitung beispielsweise mit nichtionischen Tensiden, insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen, nach den üblichen Verfahren beaufschlagt werden. Insbesondere in Granulations- und Extrusionsverfahren ist es bevorzugt, die gegebenenfalls vorhandenen Aniontenside in Form eines sprühgetrockneten, granulierten oder extrudierten Compounds entweder als Zumischkomponenten, granulierten oder extrudierten Compounds entweder als Zumischkomponente in dem Verfahren oder als Additiv nachträglich zu anderen Granulaten einzusetzen. Ebenso ist es möglich und kann in Abhängigkeit von der Rezeptur von Vorteil sein, wenn weitere einzelne Bestandteile des Mittels, beispielsweise Carbonate, Citrat bzw. Citronensäure oder andere Polycarboxylate bzw. Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Zeolith und/oder Schichtsilikate, beispielsweise schichtförmige kristalline Disilikate, nachträglich zu sprühgetrockneten, granulierten und/oder extrudierten Komponenten, die gegebenenfalls mit nichtionischen Tensiden und/oder anderen bei der Verarbeitungstemperatur flüssigen bis wachsartigen Inhaltsstoffen beaufschlagt sind, hinzugemischt werden. Bevorzugt ist dabei ein Verfahren, bei dem die Oberfläche von Teilkomponenten des Mittels oder des gesamten Mittels zur Reduzierung der Klebrigkeit der an Niotensiden reichen Granulate nachträglich behandelt wird. Geeignete Oberflächenmodifizierer sind dabei aus dem Stand der Technik bekannt. Neben weiteren geeigneten sind dabei feinteilige Zeolithe, Kieselsäuren, amorphe Silikate, Fettsäuren oder Fettsäuresalze, beispielsweise Calciumstearat, insbesondere jedoch Mischungen aus Zeolith und Kieselsäuren oder Zeolith und Calciumstearat besonders bevorzugt.

Insbesondere ist dabei also ein Verfahren bevorzugt, bei dem ein Basiswaschmittel üblicher Zusammensetzung nach üblichen Verfahren hergestellt wird und ein Carbonat-Silikat-Compound, welches aus etwa 40 bis 80 Gew.-% Alkalicarbonat, etwa 10 bis 40 Gew.-% Alkalisilikat, mit der Maßgabe, daß der Alkalicarbonatgehalt immer größer ist als der Alkalisilikatgehalt, und aus maximal 25 Gew.-% Wasser besteht und weder eine homogene Oberfläche noch ein einheitliches Kornspektrum aufweist, nachträglich zugemischt wird, wobei gegebenenfalls nach der Zugabe des Carbonat-Silikat-Compounds eine weitere Aufbereitung des Waschmittels, vorzugsweise mit feinteiligen pulverförmigen und/oder flüssigen bis pastenförmigen Bestandteilen von Waschmitteln erfolgt.

...

- 15 -

Beispiele

Es wurden granulare Waschmittel der nachstehenden Zusammensetzungen (Tabelle 1) hergestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Rohstoffe besaßen die Mittel einen unterschiedlichen Wassergehalt. Der Austausch erfolgte dabei über Natriumsulfat. Im erfindungsgemäßen Mittel M1 wurde ein Carbonat-Silikat-Compound Gransil(R) der Firma Colin Stewart, Minchem (Großbritannien) eingesetzt, welches 54 Gew.-% Natriumcarbonat, 27 Gew.-% amorphes Natriumdisilikat und 19 Gew.-% Wasser enthielt. Das Schüttgewicht dieses Compounds lag oberhalb von 800 g/l. Im Vergleichsbeispiel V1 wurde anstelle dieses Compounds dieselbe Menge an Zeolith NaA, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, im Vergleichsbeispiel V2 dieselbe Menge an kristallinem schichtförmigen B-Natriumdisilikat, das nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 hergestellt worden war, eingesetzt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Mittel M1, V1 und V2 (in Gew.-%)

	M1	V1	V2
C ₁₆ -C ₁₈ -Alkylsulfat	8	8	8
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettsäureseife	1	1	1
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettalkohol mit 5 EO	5,5	5,5	5,5
Gransil(R)	27	----	----
Zeolith NaA (wasserfreie Aktivsubstanz)	----	27	----
B-Disilikat	----	----	27
Natriumcarbonat	8	8	8
amorphes Natriumsilikat (1:3,0)	1,5	1,5	1,5
Perborattetrahydrat	20	20	20
Tetraacetylenthylendiamin	5,5	5,5	5,5
Copolymeres der Acrylsäure	5	5	5
CMC/MC	0,1	0,1	0,1
Phosphonat	0,5	0,5	0,5
Protease-Granulat	1	1	1
Schauminhibitor auf Silikonöl-	0,7	0,7	0,7
Basis			
Natriumsulfat und Wasser	Rest	Rest	Rest

...

WO 95/22592

- 16 -

Die anwendungstechnische Prüfung erfolgte unter praxisnahen Bedingungen in Haushaltswaschmaschinen. Hierzu wurden die Maschinen mit 3,0 kg sauberer Füllwäsche und 0,5 kg Testgewebe beschickt, wobei das Testgewebe zur Prüfung des Primärwaschvermögens mit üblichen Testanschmutzungen imprägniert war und zur Prüfung der Vergrauungsinhibierung aus weißem Gewebe bestand. Als weiße Testgewebe wurden Streifen aus standardisiertem Baumwollgewebe (Wäschereiforschungsanstalt Krefeld, WFK), Nessel (BN), Wirkware (Baumwolltrikot; B) und Frottiergewebe (FT) verwendet.

Waschbedingungen für Primärwaschvermögen:
Leitungswasser von 23 °d (äquivalent 230 mg CaO/l), eingesetzte Waschmittelmenge pro Mittel und Maschine 98 g, Waschtemperaturen 60 °C und 90 °C, Flottenverhältnis (kg Wäsche : Liter Waschlauge im Hauptwaschgang) 1:5,7, 3maliges Nachspülen mit Leitungswasser, Abschleudern und Trocknen.

Anschmutzungen: Staub-Wollfett auf Baumwolle (SW-B)
Staub-Hautfett auf Baumwolle (SH-B)

Staub-Hautfett auf veredelter Baumwolle (SH-BV)

Staub-Hautfett auf Mischgewebe aus Polyester und veredelter Baumwolle (SH-PBV)

Milch-Ruß auf Baumwolle (MR-B)

Milch-Kakao auf Baumwolle (MK-B)

Rotwein auf Baumwolle (R-B)

Tee auf Baumwolle (T-B)

Waschbedingungen für Vergrauungsinhibierung:
Leitungswasser von 23 °d (äquivalent 230 mg CaO/l), eingesetzte Waschmittelmenge pro Mittel und Maschine 98 g, Waschtemperatur 90 °C, Flottenverhältnis (kg Wäsche : Liter Waschlauge im Hauptwaschgang) 1:5,7, 3maliges Nachspülen mit Leitungswasser, Abschleudern und Trocknen, Anzahl der Wäschen: 25. Überraschenderweise wurden nach 25 Wäschen mit dem erfundungsgemäßen Mittel M1 beinahe die Anfangsweißwerte der eingesetzten Testgewebe erreicht.

...

Tabelle 2: Primärwaschvermögen (Remission in %) bei 90 °C

	M1	V1	V2
SW-B	79,0	76,8	77,7
SH-B	74,2	72,2	74,8
SH-BV	78,4	77,5	77,2
SH-PBV	70,0	64,3	64,6
MR-B	81,4	74,9	79,7
MK-B	84,8	79,3	83,9
R-B	81,9	80,6	79,8
T-B	80,8	78,8	79,1

Tabelle 3: Primärwaschvermögen (Remission in %) bei 60 °C

	M1	V1	V2
SH-BV	69,1	68,7	67,1
SH-PBV	58,7	58,8	54,3
MR-B	79,5	70,4	77,0
MK-B	79,9	73,1	77,9

Tabelle 4: Vergrauungsinhibierung (Remission in %)

	WFK	BN	B	FT
Anfangs- wert	84,7	86,8	87,2	87,2
M1	82,1	86,0	86,0	86,7
V1	79,3	84,1	82,1	82,4
V2	76,9	82,1	80,7	82,3

...

Patentansprüche

1. Waschmittel, enthaltend Tenside aus der Gruppe der anionischen, nicht-ionischen, kationischen, amphoteren und zwitterionischen Tenside, silikatische Buildersubstanzen sowie Carbonate und gegebenenfalls weitere Inhaltsstoffe von Waschmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel amorphe Alkalisilikate und Alkalicarbonate in Form eines Compounds enthält, welches aus etwa 40 bis 80 Gew.-% Alkalicarbonat, etwa 10 bis 40 Gew.-% Alkalisilikat, mit der Maßgabe, daß der Alkalicarbonatgehalt immer größer ist als der Alkalisilikatgehalt, und aus maximal 25 Gew.-% Wasser besteht und weder eine homogene Oberfläche noch ein einheitliches Kornspektrum aufweist.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Carbonat-Silikat-Compound anteilig nahezu kugelförmige Granulate und anteilig zylinderförmige und/oder splitterartige Granulate enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Carbonat-Silikat-Compound ein Kornspektrum besitzt, bei dem maximal 20 % der Körner, vorzugsweise maximal 10 %, einen kleineren Längendurchmesser als 250 µm und maximal 15 % der Körner, vorzugsweise maximal 10 % einen größeren Längendurchmesser als 1,5 mm aufweisen.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Carbonat-Silikat-Compound einen Gehalt an Carbonaten, vorzugsweise an Natriumcarbonat, zwischen 45 und 75 Gew.-%, insbesondere zwischen 50 und 70 Gew.-%, und einen Silikatgehalt, vorzugsweise einen Gehalt an Natriumsilikat und insbesondere an Natriumdisilikat, von 15 bis 40 Gew.-% und mit besonderen Vorzügen von 20 bis 35 Gew.-% aufweist, wobei der Wassergehalt 22 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-% nicht überschreiten soll.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es etwa 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise aber 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis etwa 35 Gew.-% des Carbonat-Silikat-Compounds enthält.

...

- 19 -

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es Zeolith und Carbonat-Silikat-Compounds in einem Gewichtsverhältnis von 3:1 bis 1:3, vorzugsweise von 2:1 bis 1:2, enthält, wobei der Gehalt des Mittels an dem Carbonat-Silikat-Compound dabei insbesondere 30 Gew.-% nicht übersteigt.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es keinen Zeolith enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß es Carbonat-Silikat-Compounds in Kombination mit kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$ enthält, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es Carbonat-Silikat-Compounds in Kombination mit kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und Zeolith enthält, wobei der Gehalt an Carbonat-Silikat-Compound, bezogen auf das Waschmittel, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, der Gehalt an kristallinen schichtförmigen Natriumsilikaten, bezogen auf das Waschmittel, 2 bis 15 Gew.-% und der Gehalt an Zeolith, bezogen auf das Waschmittel, ebenfalls 2 bis 15 Gew.-% beträgt.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es Enzyme aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische enthält.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es Peroxybleichmittel enthält.
12. Verfahren zur Herstellung eines Waschmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein Basiswaschmittel üblicher

...

- 20 -

Zusammensetzung nach üblichen Verfahren hergestellt wird und ein Carbonat-Silikat-Compound, welches aus etwa 40 bis 80 Gew.-% Alkalicarbonat, etwa 10 bis 40 Gew.-% Alkalisilikat, mit der Maßgabe, daß der Alkalicarbonatgehalt immer größer ist als der Alkalisilikatgehalt, und aus maximal 25 Gew.-% Wasser besteht und weder eine homogene Oberfläche noch ein einheitliches Kornspektrum aufweist, nachträglich zugesetzt wird, wobei gegebenenfalls nach der Zugabe des Carbonat-Silikat-Compounds eine weitere Aufbereitung des Waschmittels, vorzugsweise mit feinteiligen pulverförmigen und/oder flüssigen bis pastenförmigen Bestandteilen von Waschmitteln erfolgt.

...

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/00506A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D3/08 C11D3/10 C11D17/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 267 042 (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 11 May 1988 cited in the application see claims 1-4; examples ---	1,4,7
A	DE,A,27 22 698 (LION FAT OIL CO LTD) 1 December 1977 see page 8, line 6 - line 20; claims 1,5-8 ---	1,3,4,7
A	US,A,4 075 117 (MORTON EDGAR J ET AL) 21 February 1978 see claim 1; examples ---	1,4,7
A	US,A,4 992 079 (LUTZ CHARLES W) 12 February 1991 see claims; example 1 ---	1,12 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *'E' earlier document but published on or after the international filing date
- *'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *'T' later document published after the international filing date or priority date; and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *'&' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

23 June 1995

Date of mailing of the international search report

28 / 06 / 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/00506

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,27 30 951 (LION FAT OIL CO LTD) 12 January 1978 see claims -----	1,4,7,12

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.
PCT/EP 95/00506

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0267042	11-05-88	AU-B- 597743 AU-A- 8065887 CA-A- 1303939 JP-A- 63140000	07-06-90 12-05-88 23-06-92 11-06-88
DE-A-2722698	01-12-77	JP-C- 1306792 JP-A- 52139108 JP-B- 60018717 US-A- 4122044	13-03-86 19-11-77 11-05-85 24-10-78
US-A-4075117	21-02-78	NONE	
US-A-4992079	12-02-91	NONE	
DE-A-2730951	12-01-78	JP-C- 1334171 JP-A- 53007706 JP-B- 60059280	28-08-86 24-01-78 24-12-85

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/00506A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D3/08 C11D3/10 C11D17/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 267 042 (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 11.Mai 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-4; Beispiele ---	1,4,7
A	DE,A,27 22 698 (LION FAT OIL CO LTD) 1.Dezember 1977 siehe Seite 8, Zeile 6 - Zeile 20; Ansprüche 1,5-8 ---	1,3,4,7
A	US,A,4 075 117 (MORTON EDGAR J ET AL) 21.Februar 1978 siehe Anspruch 1; Beispiele ---	1,4,7
A	US,A,4 992 079 (LUTZ CHARLES W) 12.Februar 1991 siehe Ansprüche; Beispiel 1 ---	1,12
	-/-	

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiseitig er scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum unter anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung z. Zt. werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wurde ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23.Juni 1995

Anmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

28 / 06 / 95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/00506

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,27 30 951 (LION FAT OIL CO LTD) 12.Januar 1978 siehe Ansprüche -----	1,4,7,12

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/00506

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0267042	11-05-88	AU-B- 597743 AU-A- 8065887 CA-A- 1303939 JP-A- 63140000	07-06-90 12-05-88 23-06-92 11-06-88
DE-A-2722698	01-12-77	JP-C- 1306792 JP-A- 52139108 JP-B- 60018717 US-A- 4122044	13-03-86 19-11-77 11-05-85 24-10-78
US-A-4075117	21-02-78	KEINE	
US-A-4992079	12-02-91	KEINE	
DE-A-2730951	12-01-78	JP-C- 1334171 JP-A- 53007706 JP-B- 60059280	28-08-86 24-01-78 24-12-85